

M E M O I R E S

présentés

à la FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE CLERMONT-FERRAND

pour obtenir le titre d'INGENIEUR-DOCTEUR

par

Pierre D U R A N D

1er MEMOIRE : Contribution à la réalisation et à la mise au point d'un télescope CERENKOV pour l'étude du rayonnement cosmique. Mesures au niveau du sol.

2ème MEMOIRE : Etude de la formation de l'image latente en photographie. Cas particulier des émulsions ionographiques.

DEUXIEME MEMOIRE :

ETUDE DE LA FORMATION DE L'IMAGE LATENTE

EN PHOTOGRAPHIE

Cas particulier des émulsions ionographiques

o^oo

- INTRODUCTION -

Les théories proposées pour expliquer le noircissement photolytique des émulsions photographiques, ainsi que la formation et la nature de l'image latente, depuis les dernières années du siècle précédent, jusqu'à la fin du premier quart du XX^e Siècle, constituent une littérature très abondante (A1). Elles ne présentent maintenant qu'un intérêt strictement historique.

En 1938, GURNEY et MOTT (B1) ont établi les principes de base d'une théorie moderne, remaniée plus tard par MITCHELL (B2), le Professeur CUER et son équipe de chercheurs (B7, B8, B9).

Le développement des plaques ionographiques et leur étude pour une meilleure utilisation ont enclin les savants à appliquer les théories précédentes à ces nouvelles émulsions. Ceci a nécessité certaines modifications. Ce problème très complexe est toujours en étude et les interprétations ne sont pas définitives.

Les Colloques internationaux de physique corpusculaire, l'existence de nombreux laboratoires spécialisés dans ce domaine, en particulier celui de STRASBOURG, avec lequel nous avons pris contact, démontrent l'importance et la complexité de ce problème dont une solution plus élaborée sinon complète sera nécessaire au progrès de la physique des particules élémentaires.

Dans ce mémoire nous essaierons de suivre l'évolution des idées depuis 1938 et de faire le point sur l'état des connaissances actuelles.

- C H A P I T R E I -

C H I M I E - P H Y S I Q U E D E L' E M U L S I O N

I - GENERALITES : L'émulsion photographique est une suspension de micro-cristaux (grains) d'un halogénure d'argent (bromure d'argent en général) dans de la gélatine.

Une excitation (quanta lumineux ou particule ionisante) trop faible pour produire dans le cristal un effet visuellement décelable peut suffire à provoquer le noircissement de la totalité de ce cristal, par développement ou emploi ultérieur d'une solution réductrice: révélateur.

Une cause infime a déclenché un phénomène gigantesquement plus grand, dans ses effets qui est la réduction de la totalité de l'argent contenu dans le cristal. Toute l'énergie mise en oeuvre pour la formation d'une image visible après développement est d'origine chimique, fournie par le révélateur, et est absolument hors de proportion avec les changements énergétiques quels qu'ils soient dont l'effet a été de former l'image latente développable. Celle-ci est détruite par le développement.

L'image visible étant ainsi obtenue, il suffit de la fixer par dissolution des grains de bromure d'argent intact dans de l'hypo-sulfite de sodium. On obtient ainsi le négatif photographique.

Le cristal de bromure d'argent a donc seul un rôle actif durant l'exposition. Cependant la gélatine joue un rôle multiple. Elle permet la pénétration des différentes solutions au niveau des cristaux, mais elle influence aussi la formation de l'image latente en temps qu'accepteur de brome.

L'EMULSION IONOGRAPHIQUE (c'est à dire sensible aux particules chargées : mésons, protons, α , ...) exige des cristaux très fins à faible dispersion, très homogènes, de propriétés isotropes et de plus en forte concentration. Le diamètre des cristaux est de 0,1 à 2 microns, au lieu de 10 à 30 μ pour les émulsions ordinaires.

II - STRUCTURE DU CRISTAL DE BROMURE D'ARGENT ($A_1 - A_2$)

Il est nécessaire de la connaître pour exposer les théories.

La structure établie par la diffraction aux rayons X est

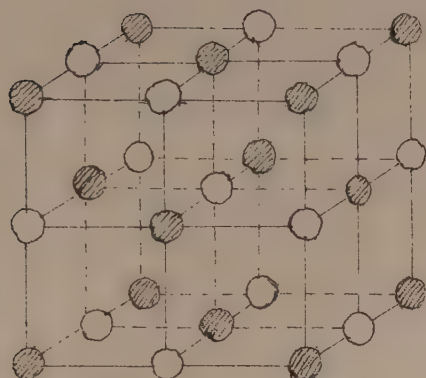


fig. I

celle d'un réseau cubique à face centrée. L'ion Ag^+ a comme proche voisin 6 ions Br^- et inversement.

La surface d'un tel cristal dépend du mode de précipitation lors de la fabrication de l'émulsion. Elle est généralement d'indice cristallographique. 110, 100 dans le cas des émulsions ionographiques.

Les ions Br^- en excès, lors de la précipitation sont adsorbés à la surface du cristal et constituent une barrière efficace entre la masse du cristal et le milieu extérieur. Ceci a une grande importance lors du développement, car ces cristaux de "bromure d'argent bromuré" ne sont pas spontanément réductibles par une solution développatrice, sauf s'ils contiennent une image latente.

III - PROPRIETES PHYSIQUES -

I - CONDUCTIBILITE IONIQUE : Dans l'obscurité et à basse température, le cristal de bromure d'argent est un isolant parfait. En élevant la température, il devient conducteur et l'application d'un champ électrique entraîne une désagrégation en ses constituants obéissant à la loi de FARADAY.

L'explication est donnée par FRENKEL : les ions vibrent autour de leur position réticulaire. Parfois quelques ions Ag^+ quittent leurs positions réticulaires pour une position stable intersticielle où ils sont entourés de quatre ions Br^- et quatre ions Ag^+ . L'énergie potentielle d'un tel emplacement est plus faible que celle de la position réticulaire.

C'est le déplacement de ces ions dans des positions intersticielles qui explique la conductibilité.

2 - CONDUCTIBILITE ELECTRONIQUE : S'il est exposé à la lumière de longueur d'onde suffisante, le cristal présente une conductibilité électronique, n'entraînant aucune décomposition du cristal.

La mécanique ondulatoire l'explique : il y a recouvrement des nuages électroniques des ions en position réticulaire.

La figure 2 montre les différents niveaux d'énergie des électrons dans un cristal de bromure d'argent et dans l'argent.

Zéro : Electron dans le vide

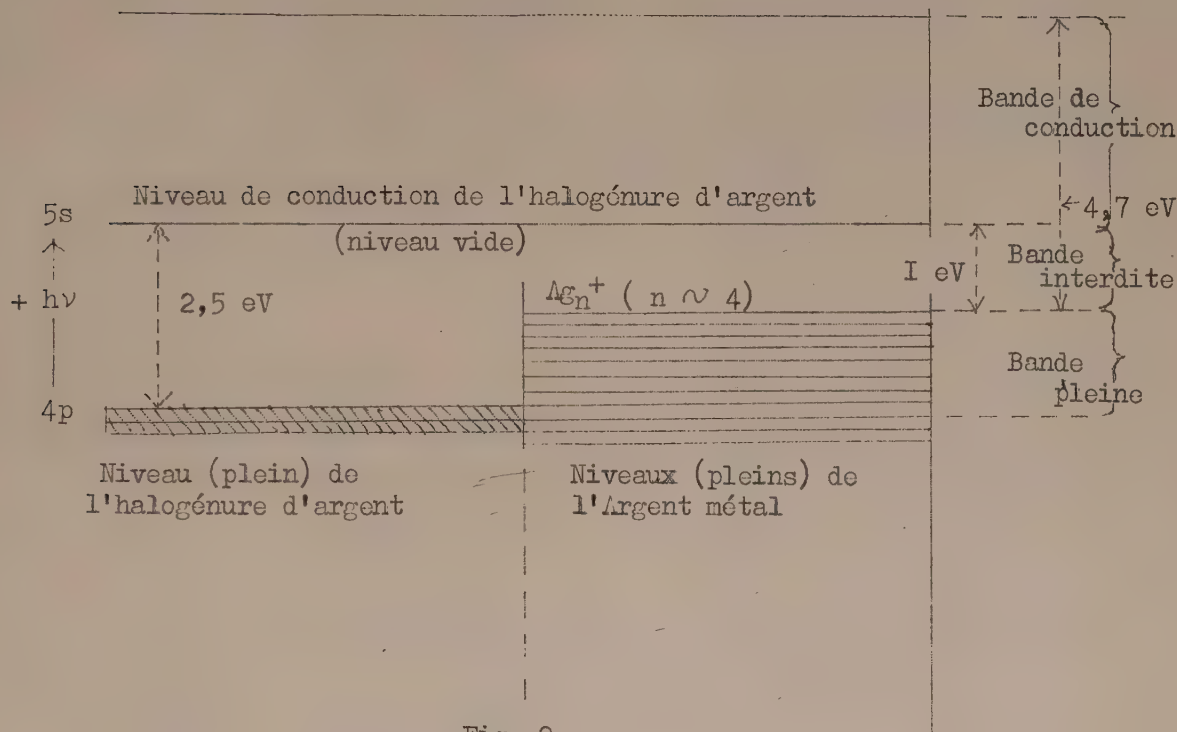


Fig. 2

Le niveau inoccupé 5 s de l'argent peut être considéré comme commun à l'ensemble du cristal.

Un électron amené à ce niveau peut circuler avec une énergie d'activation infime dans l'ensemble du cristal.

L'électron de valence du brome correspond au niveau (4p) le plus proche de la bande de conduction (5 s) mais est séparé par une bande interdite de 2,5 eV.

Seule l'énergie cédée par un photon à un tel électron 4p, peut l'amener dans la bande 5 s. Aucune conductibilité électronique n'est possible dans l'obscurité.

- C H A P I T R E I I -

= T H E O R I E d e G U R N E Y - M O T T =

I - M E C A N I S M E.

En tenant compte des propriétés physiques des cristaux d'halogénure d'argent, énoncées précédemment, GURNEY et MOTT, élaborèrent en 1938, une première théorie valable de la formation de l'image latente (B^I).

Ces auteurs exposent un mécanisme en deux stades principaux:

A - P H E N O M E N E P R I M A I R E O U S T A D E E L E C T R O N I Q U E : que nous schématisons par l'équation :



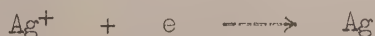
a) Le photon lors de l'exposition à la lumière amène, par effet photoélectrique, l'électron de l'ion Br^- dans la bande de conduction $5s$, laissant un atome Br^0 , entouré de 6 ions Ag^+ , "trou positif" qui se comporte comme une charge positive.

b) Cet électron libéré se déplace librement dans la bande de conduction jusqu'à ce qu'il soit capturé par un centre de sensibilité préexistant (germe d'image latente), constitué par une impureté localisée (trace de sulfure d'argent) ou un défaut du cristal.

c) Quant à l'atome de brome, il se propagerait vers la surface du cristal où il sera absorbé par la gélatine. Ce transport s'effectue par effet tunnel, pour un électron entre le trou positif et un ion Br^- voisin. En effet, la vitesse de migration du trou positif est de même ordre de grandeur que la vitesse d'un électron dans la bande de conduction.

B - P H E N O M E N E S E C O N D A I R E O U S T A D E I O N I Q U E :

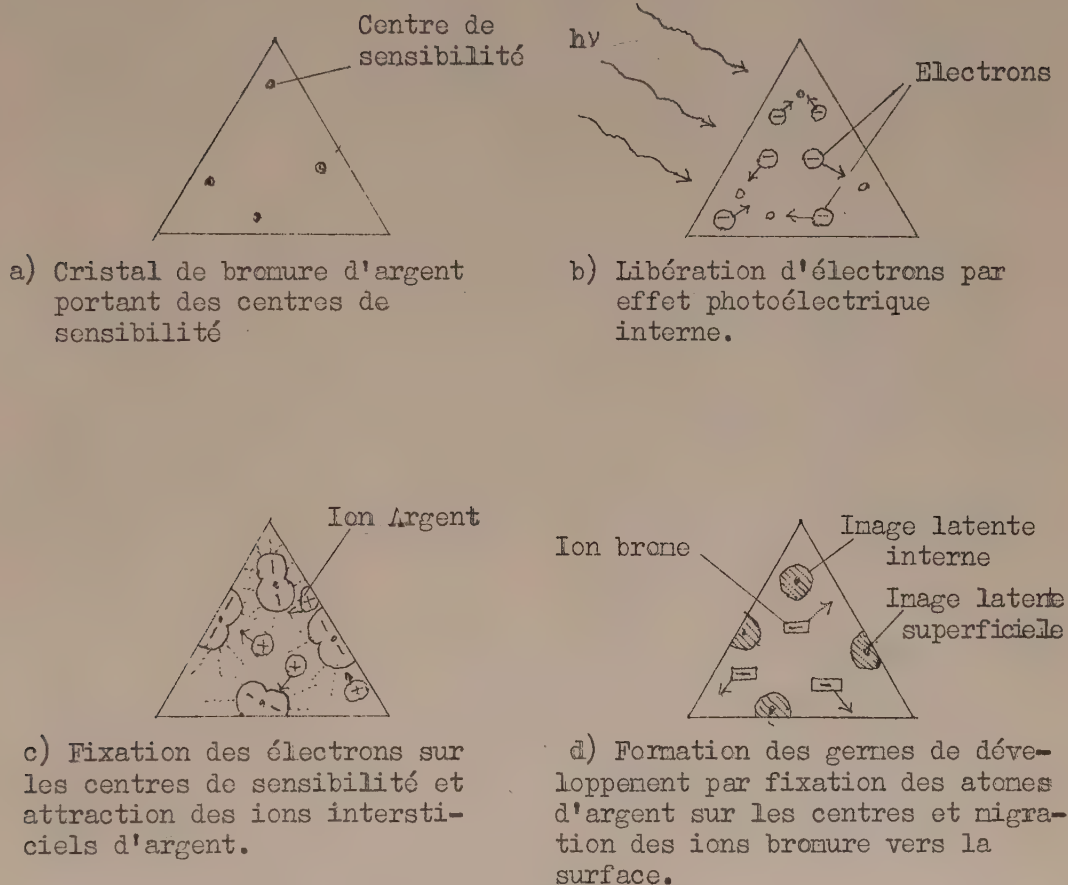
Le champ électrique de l'électron, attire vers le centre de sensibilité un ion interstitiel Ag^+



Il y a association, pour créer un atome d'argent sur le centre, constituant l'image latente.

La figure 3 résume ce mécanisme.

MECANISME DE FORMATION DE L' IMAGE LATENTE
fig. 3



II - D I S C U S S I O N

A - BASES EXPERIMENTALES : Cette théorie s'appuie, évidemment sur certains faits expérimentaux. Signalons d'abord les travaux de J.H. WEBB et C.H. EVANS (B³). A la température de l'air liquide, ils ont observé la séparation des deux phases : la migration ionique étant freinée, alors que la conductibilité électronique n'est pas affectée.

La théorie de GURNEY-MOTT a été confirmée ensuite par les expériences de HAYNES et SCHOKLEY (B⁴). Ces auteurs ont utilisé des impulsions de tension synchronisées avec des éclairs lumineux de courte durée pour déplacer l'image latente et l'argent photolytique de la région du cristal où a eu lieu l'exposition. La direction du déplacement correspond à l'entraînement des électrons de conductibilité dans le champ appliqué. Dans le cristal d'halogénure, à température ambiante, le déplacement et la capture des électrons créent des différences de potentiel qui déterminent un entraînement des ions argent, jusqu'à disparition du champ électrique.

Cette théorie se révéla très satisfaisante, à l'époque pour expliquer certains effets photographiques. En particulier, nous signalerons ici, l'effet ou défaut de réciprocité.

Ce phénomène consiste en le fait que deux excitations égales ne donnent pas la même densité optique D (ou quantité d'argent réduit) si les valeurs respectives de l'intensité du rayonnement I et de la durée d'action t de celui-ci, sont différentes pour une même valeur de leur produit : $I t$.

Ainsi à basses températures, des grandes intensités d'éclairement auront un très mauvais rendement photochimique, à cause de la rareté des ions interstitiels. La phase ionique ne pourra vraiment avoir lieu, qu'après réchauffement, pendant le développement. L'argent se disperse ainsi en de nombreux points au lieu de former des taches massives.

B - DIFFICULTES DE CETTE THEORIE :

Ce sont les progrès réalisés dans la physique du solide qui ont entraîné la révision de cette théorie. En 1957, MITCHELL (B²) au Congrès International de Photographie corpusculaire de STRASBOURG, en fait une intéressante étude critique.

a) Depuis 1951, on a précisé que les expériences de HAYNES et SCHOKLEY ne peuvent réussir que sur des cristaux d'halogénure d'argent, contenant des impuretés sensibilisatrices (ex : oxyde d'argent) ou grains d'émulsion photographiques (qui contiennent d'ailleurs toujours des impuretés).

Dans les cristaux sensibilisés la durée de vie des photo-électrons est de l'ordre de 10^{-7} s, alors que dans les cristaux purs, ils ont une durée de vie de 5×10^{-9} s. Dans ce dernier cas, la majorité des trous et électrons doivent se recombiner avant qu'une charge électronique puisse être neutralisée par le mouvement d'ions interstitiels. CLARK et MITCHELL ont en effet montré l'insensibilité de tels cristaux.

Ainsi la réponse photoconductrice et la durée de vie des électrons qui assurent la sensibilité photographique, dépend d'impuretés sensibilisatrices. Cette durée de vie doit être assez longue pour permettre le phénomène photochimique.

b) D'après les travaux de EBERT et TELTOW (B5), la concentration des ions interstitiels (défaut de FRENKEL) nécessaires à l'édification de l'image latente est totalement négligeable dans les cristaux des émulsions photographiques : $7 \times 10^{11}/\text{cm}^3$ ce qui veut dire que 99,9 % environ des grains n'ont pas d'ions interstitiels.

c) Si les électrons de conductibilité sont capturés avant les trous, ces centres négatifs pourront être plus facilement neutralisés par les trous positifs, plutôt que par les ions Ag^+ interstitiels lesquels sont d'une part rares, et d'autre part ont une mobilité plus petite.

d) Il y a aussi une difficulté pour la formation des particules d'argent visibles lors d'exposition prolongée. GURNEY et MOTT ont admis que ces particules ont les propriétés d'un métal, avec les niveaux d'énergie dans la bande interdite de l'halogénure (voir figure 2).

Dans ce cas, ces particules captureraient successivement des trous positifs et des électrons de conductibilité, et agiraient comme centres de recombinaison électron-trou et non électron- Ag^+

C - C O N C L U S I O N

GURNEY et MOTT n'avaient donc pas envisagé la recombinaison possible des électrons et des trous positifs aux emplacements de capture, avant l'arrivée d'un ion Ag^+ . D'autre part, ils n'ont pas discuté le problème de l'image interne et aucune allusion n'y était faite sur les défauts du cristal.

C'est en se basant sur certaines propriétés physiques révisées des halogénures d'argent que MITCHELL (B²) a élaboré une nouvelle théorie de l'image latente, qui se révèle actuellement satisfaisante. Nous nous limiterons à signaler d'autres propriétés des cristaux et le mécanisme détaillé de leur modification photo-chimique. Nous ignorerons volontairement l'application de cette théorie au développement chimique.

- C H A P I T R E I I I -

= L A T H E O R I E D E M I T C H E L L = (1957)

I - I N T R O D U C T I O N

MITCHELL (B²) précise d'abord certains aspects de la structure physique du cristal d'halogénure d'argent.

A - REPARTITION de l'IMAGE LATENTE et l'ARGENT PHOTOLYTIQUE :



Fig. 4

La répartition de l'argent réduit est liée à la présence d'imperfections dans le cristal. Des images latentes superficielles et internes se forment et les particules d'argent se séparent dans ces mêmes imperfections. On peut observer que les gros cristaux sont divisés en éléments polyédriques séparés par des frontières le long desquelles l'argent se rassemble. GUITTARD (B⁶) a observé au microscope électronique ces "sous frontières" de MITCHELL, au laboratoire de Physique Nucléaire de CLERMONT-FERRAND.

B - DISLOCATIONS DANS LES CRISTAUX.

L'observation plus précise de ces "sous frontières" montre que l'image latente interne s'est formé par séparation de l'argent le long d'une dislocation. Les points où ces imperfections atteignent la surface extérieure sont des emplacements de réactivité photochimique maximum ou centres de sensibilités.

C - CENTRES de SENSIBILITE

Dépression en terrasse
(centre de sensibilité)

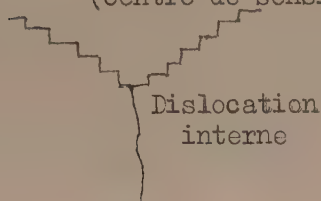


Fig. 5

Les aires soumises a des tensions autour du point d'affleurement des dislocations se dissolvent plus rapidement dans les solvants d'halogénure.

Une dissolution contrôlée fera apparaitre en ces endroits des dépressions en terrasses où s'est réparti l'argent photolytique. MITCHELL pense que ces aires sont des centres de sensibilité. Ceci est important. En effet, la formation des dislocations étant liée à la croissance des cristaux, celle-ci influencera donc la sensibilité de l'émulsion.

D - RESSAULTS et CRANS

Les ions occupant les emplacements sur les bords des terrasses superficielles ou ressaut (figure 6), à l'extrémité de rangées incomplètes, sont moins liés que les autres ions du réseau.

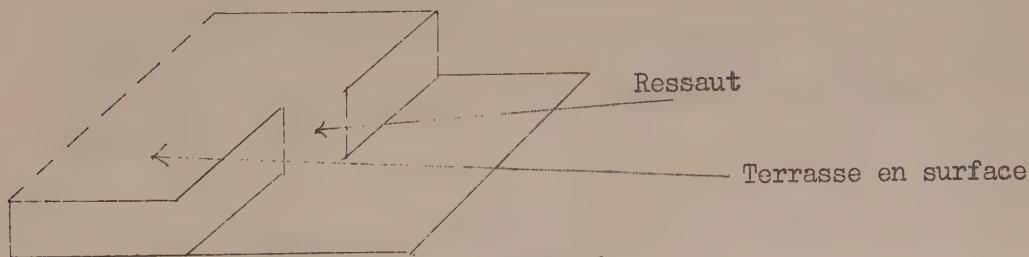


Fig. 6

Le cristal pourra croître ou se dissoudre en commençant par ces points. C'est ici que des molécules de sensibilisateurs seront adsorbés (exemple : sulfure d'argent).

Le glissement de deux dislocations ou cran, formera l'image latente interne de la même façon.

CONCLUSION - Sur ces nouvelles observations, l'hypothèse des deux phases électronique et ionique étant maintenue, mais en tenant compte des critiques faites à la théorie de GURNEY & MOTT, MITCHELL élabore une théorie de formation de l'image latente.

II - THEORIE DE MITCHELL (B₂)

A- PHENOMENE PRIMAIRE

a) Absorption de l'énergie : à l'état de radiation électromagnétique ou à l'état d'énergie cinétique de particules chargées. Dans les deux cas, il y a formation des paires : électron-trou positif.

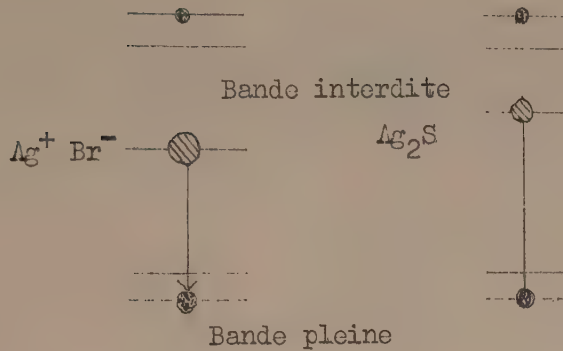
C'est ce que nous avons dit au début de la théorie de GURNEY-MOTT (voir page 6). Ces porteurs de charges électroniques ne se recombinent pas et ne modifient pas les éléments parfaits de la structure des cristaux. Ils diffusent vers les surfaces externes ou les sous-frontières internes.

b) Capture des trous positifs : ceux-ci ont une vie beaucoup plus courte que les électrons. Ils sont capturés par les ions bromure, sur les ressauts et les crans, et par les molécules de sulfure d'argent : Ag_2S , adsorbés sur les bords des terrains.

En appliquant la théorie des niveaux d'énergie de la mécanique ondulatoire, nous pouvons donner l'explication de ce mécanisme :

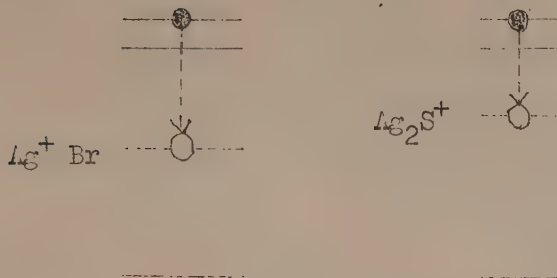
M E C A N I S M E

Bande de conductibilité



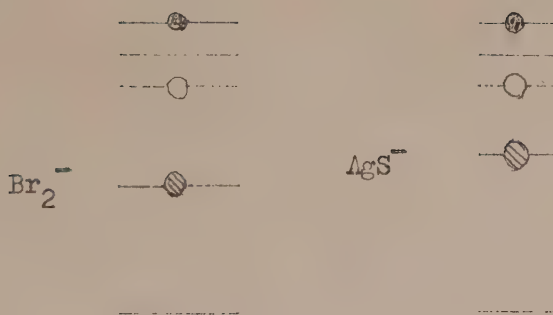
1) Le trou positif est capturé par un niveau occupé de la bande interdite

(Br^- ou Ag_2S)



2) Après capture du trou positif, un niveau localisé non occupé reste dans la bande interdite.

Il est donc nécessaire d'expliquer pourquoi l'électron n'est pas capturé par ce niveau bas.



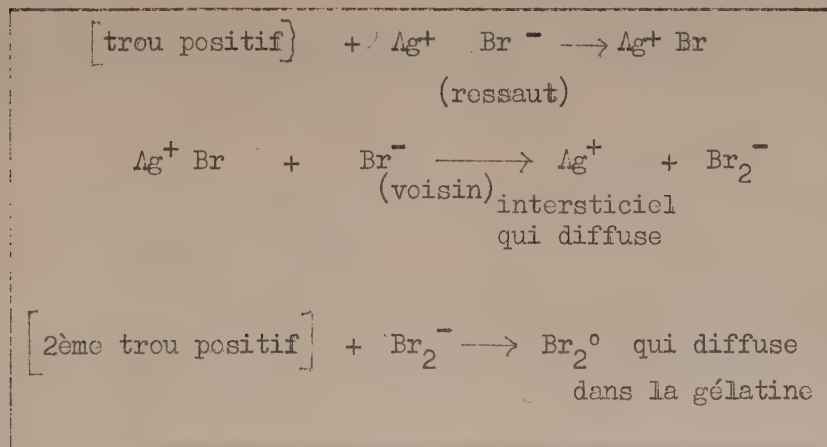
3) Pour éviter cette recombinaison de l'électron avec le trou positif, il faut que l'ion Ag^+ en excès passe de la surface en position intersticielle et diffuse au loin avant que l'électron atteigne cet empla-

cement. Ainsi le niveau vide localisé en position basse disparaît et est remplacé par un niveau situé juste au-dessous de la bande de conductibilité qui ne constitue pas un piège efficace pour un électron à la température ambiante.

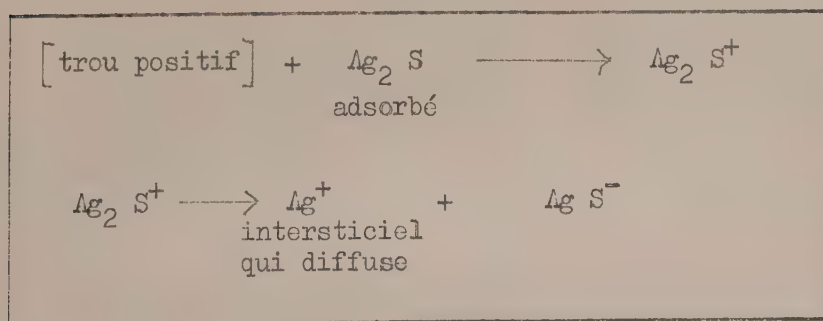
Le mécanisme étant expliqué, nous pouvons reprendre notre description du phénomène d'une manière plus explicite.

Après la capture du trou positif par l'ion bromure (ou Ag_2S adsorbé), il se forme un atome de brome qui reste adsorbé sur l'ion bromure voisin (ou AgS^-) après diffusion de l'argent.

Cet atome de brome adsorbé sur l'ion bromure peut être représenté comme un ion moléculaire Br_2^- et sera éventuellement un piège plus profond pour un autre trou positif en devenant une molécule neutre Br_2^0 qui peut diffuser dans la gélatine. Ceci évite la régression de l'image latente. Il y a d'autre part libération d'un second ion interstitiel, si la molécule de brome Br_2^0 réagit avec un groupe d'atomes d'argent formés dans la sensibilisation par réduction.



De même avec la molécule de sulfure d'argent adsorbée nous pouvons donner la suite de réaction suivante :



Les molécules d'oxyde d'argent adsorbé jouent un rôle analogue.

Nous voyons que contrairement à la théorie de GURNEY-MOTT, le trou positif est ici un élément constructif de l'image latente puisqu'il crée un ion interstitiel Ag^+ . La recombinaison de l'électron avec le brome est possible si la molécule Br_2^0 n'a pas eu le temps de diffuser du ressaut vers la gélatine.

En résumé :

LE PHENOMENE PRIMAIRE de la FORMATION de
l'IMAGE LATENTE consiste en l'ABSORPTION de l'ENERGIE SUIVIE
de la LIBERATION d'ELECTRONS de CONDUCTIBILITE et d'IONS Ag^+
INTERSTITIELS

Ces éléments vont se combiner dans le phénomène secondaire pour créer l'image latente.

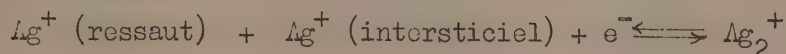
B - PHENOMENE SECONDAIRE

Les germes d'argent de l'image latente se construisent par étapes successives en absorbant alternativement un ion Ag^+ et un électron.

a) GERME LATENT de PRE-IMAGE ou PREGERME

Les ions d'argent situés en bout de rangée sont incapables de capturer des électrons de conductibilité, car le potentiel négatif résultant de la polarisation du milieu environnant réduit la profondeur du puits d'énergie potentielle positif.

Mais la présence de l'ion Ag^+ interstitiel creuse le puits de potentiel négatif et l'électron de conductibilité peut alors être attiré.



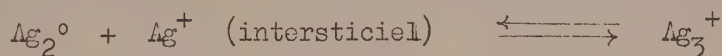
On obtient ainsi un germe latent de pré-image superficiel ou interne, dont la durée de vie moyenne est 10^{-5} seconde à 1 seconde, suivant la température.

b) GERME LATENT de SOUS-IMAGE ou SOUS-GERME

Par le même mécanisme que précédemment le prégerme se combine à un autre électron, à cause de la présence d'un autre ion interstitiel, pour former un sous-germe d'image latente neutre



La période du sous-germe est de quelques jours. Il se combine à l'autre ion argent interstitiel.



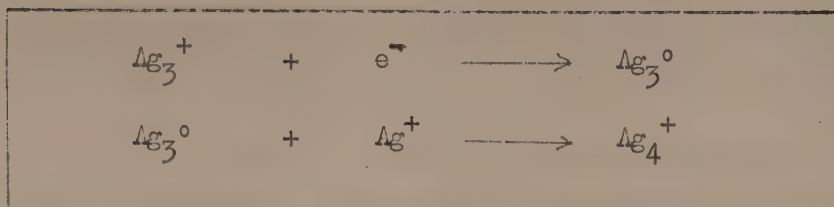
La période du groupement Ag_3^+ est très brève à cause de la faible chaleur d'absorption de l'ion Ag^+ .

REMARQUE - Le sous-germe constitue par son potentiel (1,54 eV au dessous du fond de la bande de conductibilité) un piège efficace pour les trous positifs.

D'après MITCHELL, une des principales fonctions du sulfure d'argent serait de piéger les trous positifs et par conséquent de protéger les germes latents de sous-image contre la régression (ou réhalogénisation). Il en est de même dans la sensibilisation par l'Or.

c) GERME COMPLET d'IMAGE LATENTE ou germe stable.

Toujours par le même mécanisme nous avons :



On obtient un groupe tétraédrique à charge positive que l'on suppose être le plus petit groupe stable, à température ambiante.

Un germe stable, repousse un trou positif et constitue un piège profond pour les électrons de conductibilité. L'image latente évolue donc continuellement.

Au sujet du développement, nous dirons rapidement, qu'il y a transfert de l'électron de la solution réductrice (révélateur) au germe d'image latente.

III - DISCUSSION

MITCHELL souligne que cette théorie lève les quatre difficultés que GURLEY-MOTT n'a pas considérées. En effet :

- 1°) Les trous positifs étant vite capturés sur un ressaut par un ion Br^- ou molécule de sensibilisation (sulfure d'argent ou oxyde d'argent), il n'y a pas recombinaison avec l'électron.
- 2°) Les trous positifs servent à la création d'ions interstitiels. L'absence de défaut de FRENKEL n'est donc pas gênante.
- 3°) Pour la même raison, les trous ne sont pas captés, par un centre négatif issu d'une combinaison avec un photoélectron. D'autre part il n'y a pas lieu d'envisager la formation d'un centre négatif.

Les électrons libres se combinent avec Ag^+ interstitiel et Ag^+ ressaut.

4°) Les germes d'image latente ne peuvent capturer des trous positifs. Il y a au contraire répulsion des trous positifs et attraction des électrons donc pas de recombinaison : électron-trou

Cette théorie se révèle donc très satisfaisante. Elle s'appuie rigoureusement sur des propriétés physiques du cristal d'halogénure d'argent bien établies. Cependant, est-il raisonnable de croire que l'empreinte d'une particule chargée est comparable à celle d'un photon ?

La plus grande partie de la trajectoire de la particule se trouve en effet à l'intérieur des cristaux d'halogénure. Nous abordons donc déjà le problème de la topographie de l'image latente.

A ce sujet, nous avons pris connaissance des nombreuses expériences réalisées au laboratoire de Physique corpusculaire de STRASBOURG, sous la direction du Professeur CUER. Parmi ses chercheurs, R. SCHMITT dans une thèse de doctorat (B_7), rassemble de nombreux faits expérimentaux qui semblent en accord avec la théorie de MITCHELL. Cependant, il y a désaccord au sujet de l'interprétation de l'effet HERSCHEL. C'est ce que nous allons exposer au chapitre suivant, en insistant sur ce phénomène, et la topographie de l'image latente.

- C H A P I T R E I V -

LES TRAVAUX DE "L'ECOLE DE STRASBOURG"

I - I N T R O D U C T I O N

En 1947, le Professeur CÜER (B₉), dans un article d'ensemble, analyse le mécanisme de la formation de l'image latente des particules. Il envisage tous les modes de transfert entre la particule et le milieu traversé. En résumé, le passage de la particule laisse quelques électrons dans la bande de conduction et une certaine énergie thermique dans le cristal.

D'autre part, le Professeur CÜER est amené à envisager le problème de la distribution de l'image latente. Après avoir supposé l'existence d'une image interne (la particule traversant le cristal) il préfère utiliser le terme de dispersion de l'image latente.

Ces idées ont été reprises au Laboratoire de Physique corpusculaire de la Faculté des Sciences de STRASBOURG, par SCHMITT, dont nous allons signaler les travaux. (B₇)

II - ETUDE COMPARATIVE DU COMPORTEMENT DES IMAGES LATENTES CORPUSCULAIRE ET LUMIERE.

SCHMITT étudie divers phénomènes qui semblaient différencier l'image des particules chargées, de celle de la lumière et évoque les expériences qui s'adaptent à l'hypothèse du Professeur CÜER : dispersion superficielle de l'image latente, plutôt qu'un fractionnement en image interne et externe.

a) REGRESSION de l'IMAGE LATENTE -

La trace d'une particule n'est plus développable après quelques mois de conservation. Expérimentalement, SCHMITT a réalisé une régression artificielle, dans une atmosphère de

de vapeur d'eau oxygénée. La régression de l'image de la trace semble plus rapide que celle du voile.

La régression étant avant tout un phénomène d'oxydation, de l'image latente, il est probable que l'effet soit avantageé dans le cas des émulsions ionographiques où le rapport surface/volume est très grand.

b) TOPOGRAPHIE de l'IMAGE LATENTE -

Une étude est faite suivant la méthode d'HAUTOT (Liège). Il s'agit d'un traitement à l'acide chromique, entraînant une oxydation superficielle avant le développement. On retrouve là, la même influence de l'épaisseur de l'émulsion que dans le cas de la régression. Le principe de l'image "interne" valable pour les émulsions ordinaires semblent plus difficiles à admettre pour les émulsions ionographiques dont les grains sont très fins.

c) EFFET HERSCHELL -

C'est la DISPARITION de l'IMAGE LATENTE par une EXPOSITION à la LUMIERE ROUGE ou INFRA-ROUGE INACTINIQUE.

GURNEY et MOTT expliquaient le phénomène par la redispersion des germes de l'image latente.

A. HAUTOT (B_{IO}) suppose un transfert de masse d'argent de l'image superficielle à l'image interne du cristal. Mais, ce transport peut se réaliser en sens inverse si l'image superficielle n'existe plus (voir effet DEBOT).

MITCHELL croit lui aussi, à un transfert de l'image superficielle vers l'intérieur du grain. Nous reviendrons plus loin sur l'effet HERSCHELL, car il contribue à déterminer la topographie de l'image latente.

Expérimentalement, on utilise un révélateur externe (non solvant de Br Ag) et on observe une diminution de la densité optique.

d) EFFET DEBOT (B_{II})

Il est un argument essentiel à l'image interne.

Cet effet consiste à attaquer une image à l'acide chromique pour qu'elle ne soit plus développable au révélateur externe. En exposant ensuite une telle plaque à la lumière rouge une image développable apparaît. Nous avons donné l'explication d'HAUTOT au paragraphe précédent.

SCHMITT reprend ceci avec des plaques, des sources, des concentrations d'acide chromique, et des révélateurs différents. Il est conduit à appliquer la théorie du Professeur CUIER.

Si les germes sont gros, l'effet HERSCHELL a une grande probabilité de redistribuer ceux-ci en des germes plus petits. Comme la probabilité de développement dépend de la grosseur des germes, l'effet HERSCHELL accuse une diminution de la densité optique.

Si maintenant, l'acide chromique réduit ces germes en des petits germes non développables, la redistribution par effet HERSCHELL a une certaine chance de créer un germe développable. On peut ainsi expliquer l'effet DEBOT.

Toutefois, SCHMITT reconnaît que ces expériences ne sont pas suffisamment décisives.

III - PREUVES EXPERIMENTALES DE L'HYPOTHESE DU PROFESSEUR CUER

Distribution superficielle des images latentes dans les émulsions ionographiques ($B_7 - B_8$ a)

SCHMITT reprend les expériences sur l'effet HERSCHELL.

a) Il utilise divers révélateurs de classe superficielle (c'est-à-dire non solvant de $Ag Br$ - ex: pyrocatechine) mais à potentiel d'oxydo-réduction variable.

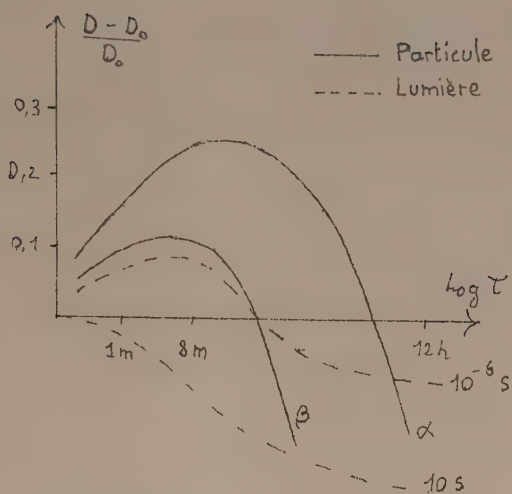
Si le pouvoir réducteur est suffisamment faible pour ne développer que les gros germes, l'effet HERSCHELL est positif (augmentation de la densité optique), quand l'image latente n'est composée que de petits germes qui se sont reconcentrés par la post-exposition.

Mais, si le pouvoir réducteur est plus grand, pour que tous les germes contribuent au développement, la destruction par la post-exposition des petits germes de l'image initiale entraîne un effet HERSCHELL négatif.

Par contre, si une image composée essentiellement de gros germes est dispersée par post-exposition, l'effet HERSCHELL est toujours négatif.

b) D'autre part, SCHMITT fait varier la durée τ de la post-exposition inactinique, le flux lumineux étant gardé constant et utilise toujours un révélateur superficiel. Il constate une évolution du sens de l'effet HERSCHELL pour une même image latente.

Fig. 7



Tout effet positif devient négatif à partir d'un certain instant de la post-exposition

Cependant si la lamination est longue (gros germes) l'effet est toujours négatif.

Le fait de l'existence d'un temps optimum pour l'effet positif est la preuve formelle de la superposition dans l'effet HERSCHELL de 2 phénomènes antagonistes que SCHMITT suppose être la concen-

tration en quelques gros germes et la dispersion de ceux-ci en de nombreux petits germes.

Ce travail montre que la dispersion de l'image latente corpusculaire est comparable à celle de l'image due à une lumination brève.

MITCHELL interprète l'effet HERSCHELL en supposant un transfert de l'image superficielle vers l'intérieur, lors de la post-exposition. S'il en était ainsi, l'effet serait toujours positif avec un révélateur très peu réducteur, ne développant que les gros germes. Mais, on a observé dans ce cas un effet HERSCHELL négatif avec un révélateur peu réducteur, sur une image constituée de gros germes (due à la lumière d'exposition longue).

SCHMITT complète cette étude par une remarquable interprétation mathématique, rendant compte de tous ces phénomènes.

IV - CONFIRMATION DE L'HYPOTHESE DU PROFESSEUR CUER

a) EFFET CABANNES-HOFFMANN :

Ces auteurs (B_{I2}) ont montré que l'image latente des émulsions classiques se développe d'autant plus lentement que le temps d'exposition est plus court. SCHMITT a observé cet effet avec les émulsions ionographiques et a utilisé ce phénomène pour préciser la cinétique du développement en fonction de la dimension des amas d'argent.

Toujours en utilisant des révélateurs non solvant du bromure d'argent, SCHMITT peut expliquer ce phénomène par une action préférentielle du révélateur en fonction des dimensions des germes, c'est-à-dire de l'état de dispersion de l'image latente

REMARQUE : Les images latentes des différentes particules n'ont pas le même comportement avec l'effet CABANNES-HOFFMANN.

L'image latente des particules α et β s'apparente à la lumière respectivement à longue et à courte durée d'exposition.

b) ETUDE de l'IMAGE LATENTE à BASSE TEMPERATURE -

Mme DEBELUVAIS-WACK (STRASBOURG) (B_{8b}) expose à la lumière ordinaire des émulsions sensibles au minimum d'ionisation à basses températures. Elle conclut à la présence, à la surface de ces grains, de germes petits mais nombreux. Les courbes de sensibilité de différentes radiations en fonction de la température présentent un maximum vers -40°C . Ceci prouve deux influences antagonistes : stabilité des germes et diminution de la mobilité ionique.

L. AVAN et Cl. DUBOIS (B_{I3}) ont observé également pour différents types d'émulsions, une réduction de sensibilité aux très basses températures (dans l'azote liquide et hélium liquide).

c) ETUDE de l'IMAGE LATENTE à HAUTE TEMPERATURE

R. RECHENMANN ($B_8 C$) au même laboratoire a provoqué les effets inverses, c'est-à-dire l'augmentation de l'instabilité des amas et de la vitesse de migration ionique, pour redistribuer l'image latente avec les hautes températures (de 2 à 110°C)

V - C O N C L U S I O N S -

Tous ces travaux vérifient l'hypothèse du Professeur CUER : l'image latente est à dispersion variable, c'est-à-dire répartie entre des germes de différentes tailles distribués à la surface des grains ou dans un domaine sous-jacent à cette surface.

Cette théorie ne met pas en doute la théorie de MITCHELL. En effet, l'existence d'amas d'image latente développable seulement avec un révélateur total non solvant (généol-acide axorbique, voir travaux de SCHMITT), après une période d'induction, peut être mis en parallèle avec la sous-image de MITCHELL. Les amas révélés par des divers révélateurs à pouvoir réducteur plus ou moins grand, correspondent aux diverses classes de germes positifs stables à nombre d'atomes plus grand ou égal à quatre.

En conclusion, l'hypothèse de la dispersion, tout en relevant l'interprétation de l'effet HERSCHELL, ne met pas en doute le mécanisme de MITCHELL.

- B I B L I O G R A P H I E -

A - OUVRAGES FONDAMENTAUX -

- I - M. ABRIBAT : Chimie-Physique des couches sensibles photographiques - P.U.F. 1954
- 2 - G. DE VAUCOULEURS : Manuel de Photographie scientifique (Revue d'Optique - Paris 1956)

B - ARTICLES PARTICULIERS -

- I - GURNEY-MOTT : Proc. Roy. Soc. 1938, t. 164, p. 151
- 2 - MITCHELL : Die Photographische Empfindlichkeit
p. 24 (Ed. O. HELWITZ - DARMSTADT 1957)

Photographic sensitivity
Reports on progress in physics 1957, p. 435

La Sensibilité photographique
Ier colloque international de photographie
corpusculaire 1957, p. 13
- 3 - WEBB J.H. et EVANS C.H., Jl. Opt. Soc. Amer, 1938
t. 28, p. 249
- 4 - HAYNES J.R. et SHOCKLEY W. , Phys. Rev. (2), 1951
t. 82, p. 935
- 5 - EBERT I. et TELTOV J., Ann. Phys., (6), 1955
t. 15, p. 268
- 6 - GUITTARD C. : Diplôme d'Etudes supérieures.
Contribution à l'étude de la formation de l'image
latente (juin 1959) - Clermont-Ferrand
- 7 - R. SCHMITT - Thèse : Doctorat d'état (juin 1958)
- 8 - 2ème COLLOQUE INTERNATIONAL de photographie corpusculaire
(Montréal 1959)
 - a) SCHMITT : Dispersion de l'image latente corpusculaire, p. 237
 - b) Mme DEBEAUVAIS-WACK : l'Image latente à basse température, p. 243
 - c) R. RECHENMANN : l'Image latente à haute température
p. 33
- 9 - CUER P. : Sc. et Ind. Phot. (2), 1947, t. 18, p. 321

IO - HAUTOT A. et FALLA L. : Bull. Soc. Royal. Sci.
LIEGE 1942, p. 298, P. 347
1947, p. 187

II - DEBOT R. : Bull. Soc. Royal. Sc.
LIEGE 1941, p. 675
1942, p. 126 & 364

I2 - CABANNES J. : "La diffusion moléculaire de la lumière
dans les fluides"
p. 83 - P.U.F.

HOFFMANN P.O.: Phys. Zeits, 1935, t. 36, p. 650

I3 - L. AVAN - Cl. DUBOIS : "Comptes rendus Académie des Sciences"
t. 251, p; 1 280, 1282. 1960



T A B L E d e s M A T I E R E S

	Page
INTRODUCTION	2
CHAPITRE I : Chimie-physique de l'émulsion.....	3
I - Généralités	3
II - Structure du cristal de bromure d'argent	4
III - Propriétés physiques	
1) Conductibilité ionique	4
2) Conductibilité électronique	5
CHAPITRE II : Théorie de GURNEY-MOTT	6
I - Mécanisme :	
A) Phénomène primaire	6
B) Phénomène secondaire	6
II - Discussion	
A) Bases expérimentales	7
B) Difficultés	8
C) Conclusion.	10
CHAPITRE III : Théorie de MITCHELL	11
I - Introduction :	
A) Répartition de l'image latente	11
B) Dislocation dans les cristaux.....	11
C) Centres de sensibilité	12
D) Ressauts et crans	12
II - Théorie de MITCHELL	13
A) Phénomène primaire	13
B) Phénomène secondaire	16
III - Discussion	18
CHAPITRE IV : Travaux de l'école de STRASBOURG	20
I - Introduction.....	20
II - Etude comparative : particules et lumière	20
a) Régression	20
b) Topographie	21
c) Effets HERSCHELL	21
d) Effet DEBOT	22

Table des matières (suite)

	Page
III - Preuves expérimentales	23
IV - Confirmation de l'hypothèse de CUER	25
a) Effet CABANNES-HOFFMANN	25
b) Etude à basse température	25
c) Etude à haute température	26
V - Conclusion	26
BIBLIOGRAPHIE	27
TABLE DES MATIERES	29

